(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2002年10月31日(31.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 02/086624 A1

(51) 国際特許分類7: G03F 7/11, H01L 21/027, C09D 201/02, 5/00, 179/04, H01L 21/302

(21) 国際出願番号:

PCT/JP02/03576

(22) 国際出願日:

2002 年4 月10 日 (10.04.2002)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2001-111230 2001年4月10日(10.04.2001)

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化 学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都 千代田区 神田錦町 3丁目7番地1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岸岡 高広 (KISH-IOKA,Takahiro) [JP/JP]; 〒939-2753 富山県 婦負郡婦 中町 笹倉635 日産化学工業株式会社 富山研究開

発センター内 Toyama (JP). 荒瀬 慎哉 (ARASE,Shinya) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県 船橋市 坪井町 7 2 2番地 1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 水沢 賢一 (MIZUSAWA, Ken-ichi) [JP/JP]: 〒939-2753 富山県 婦負郡婦中町 笹倉635 日産化学工業株式 会社 富山研究開発センター内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 萼 経夫, 外(HANABUSA,Tsuneo et al.); 〒 101-0062 東京都千代田区 神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーパントリニティ 5 階 萼特許事務所 内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

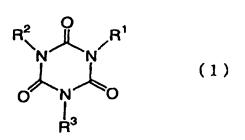
添付公開書類:

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING ANTIREFLECTION FILM FOR LITHOGRAPHY

(54) 発明の名称: リソグラフィー用反射防止膜形成組成物



(57) Abstract: A composition for forming an antireflection film for use in a lithographic process for semiconductor device production, which contains as a component a resin containing structural units derived from cyanuric acid, a derivative thereof, or both. The structural units are preferably represented by the following formula (1): (1) and can be contained in the main chain or side chains of the resin or in both. The antireflection film for lithography obtained from the composition has a high reflection-preventive effect and does not cause intermixing with a resist layer to give an excellent resist pattern. It has higher selectivity in dry etching than the resist.

(57) 要約:

本発明は、シアヌル酸若しくはその誘導体又はこれらから誘導される構造単位 を含む樹脂を成分とする半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いる反射 防止膜形成組成物に関する。該構造単位は、好ましくは次式 (1):

$$\begin{array}{c|c}
R^2 & O \\
N & N \\
O & R^3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^1 \\
R & (1)
\end{array}$$

で表され、樹脂の主鎖、側鎖並びに主鎖及び側鎖の双方に含まれ得る。本反射防止膜形成組成物から得られるリソグラフィー用反射防止膜は、反射防止膜効果が高く、レジスト層とのインターミキシングが起こらず、優れたレジストパターンが得られ、レジストに比較して大きなドライエッチング選択性を有する。

明細書

リソグラフィー用反射防止膜形成組成物

技術分野

本発明は、ArFエキシマレーザを用いるリソグラフィープロセスにおいて、 下地基板からの反射による悪影響の低減に有効な反射防止膜形成組成物、並びに 該反射防止膜形成組成物を用いるレジストパターン形成法に関するものである。

背景技術

従来から半導体デバイスの製造において、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウエハーの上にフォトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線等の活性光線を照射し、現像し、得られたレジストパターンを保護膜としてシリコンウエハーをエッチング処理することにより、デバイス表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もKrFエキシマレーザ(248nm)からArFエキシマレーザ(193nm)へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題となってきた。そこで、この問題を解決すべく、フォトレジストと基板の間に反射防止膜(Bottom Anti-Reflective Coating、BARC)を設ける方法が広く検討されている。

かかる反射防止膜としては、一般的に、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、αーシリコン等の無機反射防止膜と、吸光性物質と高分子化合物とからなる有機反射防止膜とが知られている。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とするのに対し、後者は特別の設備を必要としない点で有利とされ数多くの検討が行われている。例えば、米国特許第5919599時細書に記載された、架橋反応により作られるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、米国特許

第5693691号明細書に記載された、同じく架橋反応により形成されるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するノボラック樹脂型反射防止膜等が提案されている。

有機反射防止膜用材料の要求される、もしくは望まれる物性には、光や放射線に対して大きな吸光度を有すること、レジスト層とのインターミキシングが起こらないこと(レジスト溶剤に不溶であること)、塗布時又は加熱乾燥時に反射防止膜から上塗りレジスト中への低分子物質の拡散が生じないこと、レジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等があり、それらは例えば Proc. SPIE, Vol. 3678, 174-185 (1999)や、Proc. SPIE, Vol. 2195, 225-229 (1994)に記載されている。

一方、特開平11-279523号には、芳香族化合物乃至脂環式化合物で置換されたトリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレートを広域紫外線吸収剤に用いるという技術が記載されている。

発明の開示

本発明は、特に193nmの波長の照射光を微細加工に使用する際に効果的に 反射を防止し、更にその後の除去プロセスの際に迅速に除去することができ、反 射防止膜として大変有用な反射防止膜形成組成物を提供するものである。すなわ ち、本発明の目的は、反射光防止効果が高く、レジスト層とのインターミキシン グが起こらず、優れたレジストパターンが得られ、レジストに比較して大きなド ライエッチング速度を有するリソグラフィー用反射防止膜を提供すること、並び に該反射防止膜形成組成物を用いたレジストパターンの形成法を提供することに ある。

本発明は第1の観点として、シアヌル酸若しくはその誘導体又はこれらから誘導される構造単位を含む樹脂を成分とする半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いる反射防止膜形成組成物、

第2の観点として、式(1):

$$R^2$$
 R^1 式 (1) R^3

(式中、各R¹、R²、及びR³はそれぞれ独立で、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは非置換の炭素数1~10のアルキル基、ベンゼン誘導体基、ビニル誘導体基、又はエポキシ誘導体基である。)で表されるシアヌル酸又はその誘導体を成分とする第1観点に記載の反射防止膜形成組成物、

第3の観点として、式(1)の化合物から誘導される構造単位を主鎖に含む樹脂、該構造単位を側鎖に含む樹脂、又は該構造単位を主鎖及び側鎖の双方に含む樹脂が成分である第1観点に記載の反射防止膜形成組成物、

第4の観点として、式(1)の化合物がトリス(ヒドロキシアルキル)イソシアメレートである第2観点又は第3観点に記載の反射防止膜形成組成物、

第5の観点として、少なくとも2個の架橋形成官能基を有する架橋剤を更に含む第1観点乃至第4観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物、

第6の観点として、第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載の反射防止膜 形成組成物を基板上に塗布し、そして焼成することからなる半導体装置製造のリ ソグラフィープロセスに用いる反射防止膜の形成方法、

第7の観点として、第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載の反射防止膜 形成組成物を基板上に塗布し、焼成して反射防止膜を形成し、次いで該反射防止 膜上にフォトレジストを被覆し、続いて該基板を露光し、現像し、エッチングを 為すことにより基板上に画像を転写して集積回路素子を形成することからなる、 半導体装置の製造方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明はシアヌル酸若しくはその誘導体又はこれらから誘導される構造単位を 含む樹脂を成分とする半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いる反射防

止膜形成組成物である。

本発明に用いられるシアヌル酸若しくはその誘導体の分子量は、129~1000、好ましくは129~600である。また、シアヌル酸又はその誘導体から誘導される構造単位を含む樹脂は、使用する塗布溶剤、溶液粘度、膜形状等により変動するが、重量平均分子量200~100000、好ましくは1000~10000の樹脂である。

本発明の反射防止膜形成組成物の固形分は、0.1~50重量%である。そして、シアヌル酸若しくはその誘導体又はこれらから誘導される構造単位を含む樹脂の含有量は、全組成物100重量部に対して0.1~50重量部、好ましくは1~30重量部である。

シアヌル酸又はその誘導体の成分は紫外光、特に193nmの紫外線の吸収により反射防止機能を発現するものである。

シアヌル酸又はその誘導体としては式(1)で表される化合物を用いることができる。式(1)で表されるシアヌル酸又はその誘導体からなる成分を樹脂と混合し溶媒に溶解することにより反射防止膜形成組成物として用いることができる。また、式(1)の化合物から誘導される構造単位を主鎖に含む樹脂、同構造単位を側鎖に含む樹脂、又は同構造単位を主鎖及び側鎖の双方に含む樹脂を溶媒に溶解することにより反射防止膜形成組成物として用いることができる。

式(1)の化合物において、各 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ独立で、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは非置換の炭素数 $1\sim 1$ 0のアルキル基、ベンゼン誘導体基、ビニル誘導体基、又はエポキシ誘導体基を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s e c - ブチル基、t e r t - ブチル基、n - ペンチル基、n - ボンジル基、n - ボンジル基が例示される。ベンゼン誘導体基としてはフェニル基、ベンジル基、トリル基、メトキシフェニル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基が例示される。ビニル誘導体基としてはエテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ブタジエニル基、ヘキセニル基、オクタジエニル基が例示される。エポキシ誘導体基としては、グリシジル基、B - メチルーグリシジル

基が例示される。

これらアルキル基、ベンゼン誘導体基、及びビニル誘導体基は、未置換の基の 他、置換されていてもよく、その置換基としては、塩素原子、臭素原子、フッ素 原子等のハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アシル基が例示される。特に好 ましい置換基として水酸基が挙げられる。

式(1)の化合物としては、式(2)で表されるトリス(ヒドロキシアルキル) イソシアヌレート:

式(3):

で表される化合物、及び式(4):

$$\begin{array}{c}
O \\
O \\
O \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O \\
O \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
A \\
O \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
A \\
O \\
X
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
A \\
O \\
X
\end{array}$$

で表される化合物が挙げられる。

式(2)中のR 4 及びR 5 は水素原子、炭素数 $1\sim12$ のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、トリル基等の炭素数 $6\sim14$ の芳香族基を表す。好ましいトリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレートには、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシプロピル)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシブチル)イソシアヌレート、トリス($\alpha-$ メチル- $\beta-$ ヒドロキシプロピル)イソシアヌレート等が例示される。

また、式(3)及び式(4)中のR⁶はフェニル基、ベンジル基、トリル基、メトキシフェニル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を表す。また、式(4)中のxの値は1~1000である。式(4)中のY及び Zはそれぞれ、

を表す。式(4)の化合物は、例えばトリスー(2,3-エポキシプロピル)~ イソシアヌレートとフェノールを原料に重合して製造することができる。

式(1)の化合物としては、特に式(2)で示されるトリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレートを用いることが好ましい。

式(1)の化合物は樹脂との混合物の形態にて、或いは該化合物を化学結合させた樹脂の形態にて用いることができる。

本発明の反射防止膜形成組成物において、ケース1として樹脂と式(1)の化

合物を混合して用いる場合は、基板への塗布、その乾燥、及び焼成により反射防 止膜を形成する際に、式(1)の化合物と樹脂が、架橋剤を介して或いは直接に 結合を生じる。

また、本発明の反射防止膜形成組成物においては、式(1)の化合物を化学結合によって含ませた樹脂を含有させることができる。その場合、上記樹脂は式(1)の化合物から誘導される構造単位を樹脂の主鎖に含む樹脂でもよく、又は該構造単位を樹脂の主鎖と結合する側鎖に含む樹脂であってもよい。

ケース2として式(1)の化合物から誘導される構造単位を前記樹脂の主鎖に含む場合は、式(1)の化合物中に存在するビニル基やエポキシ基によって、式(1)の化合物をモノマーとして重合することにより得られる。また、ケース3として式(1)の化合物と重合体を形成し得るモノマーとを共重合させた場合も、式(1)の化合物を樹脂の主鎖に形成させることもできる。

ケース4として式(1)の化合物から誘導される構造単位を、樹脂の主鎖と結合する側鎖に含む場合は、式(1)の化合物中の官能基(例えば水酸基)と、樹脂中の官能基(例えば、水酸基やカルボキシル基)との反応により式(1)の化合物と樹脂を結合させることができる。

また、ケース1、ケース2、ケース3及びケース4を組み合わせることもできる。

上記ケース2の場合は、式(1)の化合物のみで樹脂が構成されることもある。 ケース1、ケース2、ケース3及びケース4の場合は、式(1)の化合物と樹脂 との割合は、重量比で式(1)の化合物:樹脂=1:99~99:1に調整する ことができる。式(1)の化合物の導入量の増大に伴い、反射防止膜として用い たときのドライエッチング速度が増加する。

上記ケース1~4において式(1)の化合物と共に用いられる樹脂は、架橋剤 と結合するために水酸基やカルボキシル基を有していることが好ましい。

この樹脂としては、単独重合体であってもよいし、複数の共重合体であってもよい。そのモノマー種として次のものが挙げられる。スチレン類としては、ポリヒドロキシスチレン、ポリαーメチルスチレン、ポリpーメチルスチレン、ポリoーメチルスチレン、ポリpークロロスチレン、ポ

リビニル安息香酸等が挙げられ、また、アクリル酸又はメタクリル酸或いはそれらの誘導体としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、ポリフマル酸等のカルボン酸類、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸プロピル、ポリアクリル酸イソプロピル、ポリアクリル酸ローブチル、ポリアクリル酸イソブチル、ポリアクリル酸ローへキシル、ポリアクリル酸オクチル、ポリアクリル酸2ーエチルへキシル、ポリアクリル酸ラウリル、ポリアクリル酸2ーヒドロキシプロピル、ポリアクリル酸グリシジルエステル等のアクリル酸エステル及び相当するメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリーNーメチロールアクリルアミド、ポリジアセトンアクリルアミド等のアミド及び相当するメタクリル酸アミド、またポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリエチルビニルエーテル等が挙げられる。特に、水酸基を有したポリアクリル酸2ーヒドロキシプロピル及びそれに相当するメタクリル酸エステル並びにカルボン酸を有したポリアクリル酸、ポリメタクリル酸が好ましい。

本発明における樹脂は、ランダム共重合体、ブロック共重合体或いはグラフト 共重合体のいずれであってもよい。本発明の反射防止膜を形成する樹脂は、ラジ カル重合、アニオン重合、カチオン重合等の方法により合成することができる。 その形態は溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合等、種々の方法が可能であ る。

本発明では上記樹脂以外に非架橋性のモノマーを共重合することも可能であり、これによりドライエッチング速度、反射率等の微調整が行える。このような共重合モノマーとしては以下のものが挙げられる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物である。

アクリル酸エステル類としては、例えばアルキル基の炭素数が1~10のアルキルアクリレートが挙げられる。

メタクリル酸エステル類としては、例えばアルキル基の炭素数が1~10のア ルキルメタクリレートが挙げられる。

アクリルアミド類としては、アクリルアミドや、N-アルキルアクリルアミド、

N-アリールアクリルアミド、N, N-ジアルキルアクリルアミド、N, N-ジアリールアクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等が挙げられる。

メタクリルアミド類としては、例えばメタクリルアミド、Nーアルキルメタク リルアミド、Nーアリールメタクリルアミド、N, Nージアルキルメタクリルア ミド、N, Nージアリールメタクリルアミド、NーヒドロキシエチルーNーメチ ルメタクリルアミド、NーメチルーNーフェニルメタクリルアミド、Nーエチル ーNーフェニルメタクリルアミド等が挙げられる。

ビニルエーテル類としては、例えばアルキルビニルエーテル、ビニルアリールエーテルが挙げられる。

ビニルエステル類としては、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、 ビニルトリメチルアセテートが挙げられる。

スチレン類としては、例えばスチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、ハロゲンスチレン、ヒドロキシスチレン、カルボキシスチレンが挙げられる。 クロトン酸エステル類としては、例えばクロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネート等のクロトン酸アルキルが挙げられる。

並びに、イタコン酸ジアルキル類、マレイン酸或いはフマール酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等が挙げられる。一般的には前記式(1)で示される化合物、又はそれと結合した樹脂と共重合可能である付加重合性不飽和化合物であれば用いることができる。

本発明の反射防止膜形成組成物は、少なくとも2個の架橋形成官能基をもつ架 橋剤を含有することができる。そのような架橋剤としては、メラミン系、置換尿 素系、エポキシ基を含有するポリマー系等の架橋剤が挙げられる。好ましくは、 メトキシメチル化グリコールウリル、又はメトキシメチル化メラミン等の化合物 であり、特に好ましくは、テトラメトキシメチルグリコールウリル、又はヘキサ メトキシメチルメラミンである。架橋剤の添加量は、使用する塗布溶剤、使用す る下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状等により変動するが、全組

成物100重量部に対して0.001~20重量部、好ましくは0.01~10 重量部、更に好ましくは0.1~5.0重量部である。

本発明の反射防止膜形成組成物は、上記以外に必要に応じて更なる吸光剤、レ オロジー調整剤、接着補助剤、界面活性剤等を添加することができる。

レオロジー調整剤は、主に反射防止膜形成組成物の流動性を向上させ、特にベーク工程において、ホール内部への反射防止膜形成組成物の充填性を高めるという目的で添加される。その具体例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジへキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジノルマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート等のマレイン酸誘導体、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体、又はノルマルブチルステアレート、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体が挙げられる。これらのレオロジー調整剤は、全組成物100重量部に対して通常30重量部未満の割合で配合される。

接着補助剤は、主に基板或いはレジストと反射防止膜形成組成物の密着性を向上させ、特に現像においてレジストが剥離しないようにするという目的で添加される。その具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N、N、ービス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、γークロロプロピルトリメトキシシラン、γーアミノプロピルトリエトキシシラン、γーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2ーメルカプトベンズイミダゾール、クラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メル

カプトピリミジン等の複素環状化合物や、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア等の尿素、又はチオ尿素化合物が挙げられる。これらの接着補助剤は、全組成物100重量部に対して通常5重量部未満、好ましくは2重量部未満の割合で配合される。

本発明の反射防止膜形成組成物は、ピンホールやストレーション等の発生がな く、表面むらに対する塗布性を更に向上させるために、界面活性剤を配合するこ とができる。そのような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリ ルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチ ルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアル キルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシ エチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエー テル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソ ルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステア レート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタント リステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタ ンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキ シエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオ レエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチ レンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF3 01、EF303、EF352((株)トーケムプロダクツ製)、メガファックF 171、F173 (大日本インキ (株) 製)、フロラードFC430、FC431 (住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、 SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭 硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP34 1 (信越化学工業 (株) 製) 等が挙げられる。これらの界面活性剤の配合量は、 本発明の全組成物100重量部当たり通常0. 2重量部以下、好ましくは0. 1 重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以 上の組合せで添加することもできる。

本発明において、上記樹脂を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモ

ノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルでセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロペキサノン、2ーヒドロキシプロピオン酸エチル、2ーヒドロキシー 3ーメチルブタン酸メチル、3ーメトキシプロピオン酸エチル、3ーメトキシプロピオン酸エチル、3ーエトキシプロピオン酸エチル、3ーエトキシプロピオン酸エチル、3ーエトキシプロピオン酸エチル、3ーエトキシプロピオン酸エチル、2ーヒドロキシー3ーメチルブタン酸メチル、3ーオーキシプロピオン酸エチル、ボ酸ブチル、発酵エチル、発酵エチル、ピルビン酸メチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、シクロペキサノン等が用いられる。これらの有機溶剤は単独で、又は2種以上の組合せで使用される。

更に、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。

これらの溶剤の中でプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレング リコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、及びシクロ ヘキサノンがレベリング性の向上のために好ましい。

本発明の反射防止膜形成組成物を使用して形成したリソグラフィー用反射防止膜の上層として塗布されるレジストはネガ型、ポジ型のいずれも使用でき、その具体例としてはノボラック樹脂と1,2ーナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーとからなる化学増幅型レジスト、アルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とからなる化学増幅型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とからなる化学増幅型レジスト等がある。

上記のポジ型フォトレジストの現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カ

リウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、nープロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジーnーブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第四級アンモニウム塩、更に好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロオキシド及びコリンである。

次に本発明の反射防止膜形成組成物を用いるレジストパターン形成法について説明すると、精密集積回路素子の製造に使用される基板(例えばシリコン/二酸化シリコン被覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により反射防止膜形成組成物を塗布した後、ベークして硬化させ反射防止膜を作成する。ここで、反射防止膜の膜厚としては0.01~3.0μmが好ましい。また塗布後ベークする条件としては例えば80~250℃で1~120分間である。その後フォトレジストを塗布し、所定のマスクを通して露光し、続いて現像、リンス、乾燥をすることにより良好なレジストを得ることができる。必要に応じて露光後加熱(PEB: Post Exposure Bake)を行うこともできる。

実施例

以下、本発明の実施例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

合成例1 (樹脂の合成)

2-ヒドロキシプロピルメタクリレート90gをプロピレングリコールモノメ チルエーテル455gに溶解させた後、反応液を70℃に加温し、同時に反応液

中に窒素を流した。その後、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(純正化学(株)製品)0.9gを添加した。窒素雰囲気下で24時間撹拌した後、重合停止剤として4-メトキシフェノール(東京化成(株)製品)0.1gを添加した。得られた樹脂のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて得られた樹脂の重量平均分子量は71300であった。溶液中の固形分は20%であった。

合成例2

クレゾールノボラック樹脂(旭チバ(株)製品、商品名ECN1299、重量 平均分子量3900、構造を式(5)に示す。)を準備した。

上記クレゾールノボラック樹脂 10gをプロピレングリコールモノメチルエーテル 80g に添加し溶解させた。この溶解液に、9-アントラセンカルボン酸 9. 7g とベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0. 26g を添加した後、105 ℃で 24 時間反応させた。得られた高分子樹脂のG P C 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にてその重量平均分子量は <math>5600 であった。得られた樹脂の構造を式(6)に示す。

合成例3

トリスー(2,3ーエポキシプロピル)ーイソシアヌレート(日産化学工業(株) 製品、商品名テピック、構造を式(7)に示す。)を準備した。

上記トリスー(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート3.0gをキシレン7.0gに添加し溶解させた。この溶解液に、フェノール2.8gとベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.17gを添加した後、140Cで24時間反応させた。反応後放冷し、析出してきた結晶を濾過した後、イソプロピルアルコール/アセトン=9/1の混合溶媒で再結晶を行うことにより精製した。得られた化合物の構造を式(8)に示す。

合成例4

トリスー(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート10.0gをキシレン24.0に添加し溶解させた。この溶解液に、フェノール3.2gとベンジ

ルトリエチルアンモニウムクロリド 0.57gを添加した後、140℃で24時間反応させた。反応後放冷し、析出してきたポリマーを濾過した後、キシレンで洗浄し、その後乾燥させた。得られたポリマー化合物の構造を式(9)に示す。このポリマーの重量平均分子量は3000であった。

合成例 5

トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(日産化学工業(株)製品、 商品名タナック、構造を式(10)に示す。)を準備した。

実施例1

0.4gのトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、合成例1で得た1.2gのポリ2-ヒドロキシプロピルメタクリレート樹脂を含む反応液6g、架橋剤として0.4gのヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として0.04gのp-トルエンスルホン酸を混合し、更に溶媒のプロピレングリコールモ

ノメチルエーテル30gを加えた後、この混合液を孔径 0.10μ mのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径 0.05μ mのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で205%で1分間加熱し、反射防止膜(膜厚 0.08μ m)を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、193mmでの屈折率nは1.76であり、光学吸光係数kは0.11であった。

実施例2

0.8gのトリス(2ーヒドロキシエチル)イソシアヌレート、合成例1で得た0.8gのポリ2ーヒドロキシプロピルメタクリレート樹脂を含む反応液4g、架橋剤として0.4gのヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として0.04gのpートルエンスルホン酸を混合し、更に溶媒のプロピレングリコールモノメチルエーテル30gを加えた後、この混合液を孔径0.10μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径0.05μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で205℃で1分間加熱し、反射防止膜(膜厚0.08μm)を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、193nmでの屈折率nは1.76であり、光学吸光係数kは0.17であった。

実施例3

1. 2gのトリス(2ーヒドロキシエチル)イソシアヌレート、合成例1で得た0.4gのポリ2ーヒドロキシプロピルメタクリレート樹脂を含む反応液2g、架橋剤として0.4gのヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として0.04gのpートルエンスルホン酸を混合し、更に溶媒のプロピレングリコールモノメチルエーテル30gを加えた後、この混合液を孔径0.10μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径0.05μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調

製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で205℃で1分間加熱し、反射防止膜(膜厚0.08μm)を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、193nmでの屈折率nは1.87であり、光学吸光係数kは0.23であった。

実施例4

合成例1で得た0.8gのポリ2ーヒドロキシプロピルメタクリレート樹脂を含む反応液4.0g、合成例3で得た化合物を0.8g、架橋剤として0.4gのヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として0.04gのpートルエンスルホン酸を混合し、更に溶媒の乳酸エチルを35gを加えた後、この混合液を孔径0.10μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径0.05μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で205℃で1分間加熱し、反射防止膜(膜厚0.08μm)を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、193nmでの屈折率nは1.80であり、光学吸光係数kは0.38であった。

実施例5

合成例4で得た化合物を1.6g、架橋剤として0.4gのヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として0.04gのpートルエンスルホン酸を混合し、更に溶媒の乳酸エチルを35gを加えた後、この混合液を孔径0.10 μ mのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径0.05 μ mのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で205℃で1分間加熱し、反射防止膜(膜厚0.08 μ m)を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、193 μ mでの屈折率 μ 1.96であり、光学吸光係数 μ 1.65であった。

比較例1

上記合成例2で得た2gの樹脂を有する溶液10g、架橋剤として0.53gのヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として0.05gのpートルエンスルホン酸1水和物を混合し、更に溶媒の14.3gの乳酸エチル、1.13gのプロピレングリコールモノメチルエーテル、及び2.61gのシクロヘキサノンに溶解させ9%溶液とした後、この混合液を孔径0.10μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径0.05μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で205℃で1分間加熱し、反射防止膜(膜厚0.23μm)を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、193nmでの屈折率nは1.60であり、光学吸光係数kは0.47であった。

試験例1

実施例 $1\sim 5$ 、及び比較例 1 で得た溶液をスピナーにより、シリコンウェハー上に塗布した。これをホットプレート上で 2 0 5 \mathbb{C} で 1 分間加熱し、反射防止膜 (膜厚 0 . 2 3 μ m)を形成した。この反射防止膜をレジストに使用する溶剤、例えば乳酸エチル、並びにプロピレングリコールモノメチルエーテルに浸漬し、その溶剤に不溶であることを確認した。

実施例1~5、及び比較例1で得た溶液をスピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃で1分間加熱し、反射防止膜(膜厚0.23 μ m)を形成し、その膜厚を測定した。このリソグラフィー用反射防止膜の上層として、市販のレジスト溶液(住友化学社製、PAR710等)をスピナーにより塗布した。これをホットプレート上で130℃で1分間加熱し、次いでレジストを露光した後、そのポストイクスポージャベークを130℃で1.5分間行った。レジストを現像させた後、反射防止膜の膜厚を測定し、実施例1~3、及び比較例1で得たリソグラフィー用反射防止膜とレジスト層とのインターミキシングが起こらないことを確認した。

そしてこれらを同一条件下でドライエッチングを行った。ドライエッチング選

択性は、フォトレジストのドライエッチング速度を1.00としたときの、反射 防止膜のドライエッチング速度を示したものである。

表 1

	屈折率	(n値)	光学吸光係数(k値)	ドライエッチ選択性
実施例1	1.	7 6	0. 11	1.64
実施例 2	1.	7 6	0.17	1.83
実施例3	1.	8 7	0.23	2. 16
実施例4	1.	8 0	0.38	1.47
実施例5	1.	9 6	0.65	1.48
比較例1	1.	6 0	0.47	0.88

ドライエッチングに使用されるガス組成はCF₄で行った。実施例1の反射防止膜形成組成物から得られた反射防止膜のエッチング特性は、比較例1の既存の反射防止膜に比較して高く、特に実施例3ではシアヌル酸誘導体の導入量の増大に伴いエッチングの速度が増加することを確認した。

反射防止膜のドライエッチング速度がフォトレジストのドライエッチング速度 よりも高いことの必要性は、反射防止膜上に形成されたフォトレジストを現像し、その後でドライエッチングにより基板の下地を露出させる工程において、反射防止膜のドライエッチングの方がフォトレジストのドライエッチングよりもより速く進行することにより、フォトレジストの膜減りを抑え、効率的に反射防止膜を除去することができ、従って、現像されたフォトレジストのパターンを正確に基板に転写することができる点にある。この点で実用的な屈折率と光学吸光係数を有し、しかも高いドライエッチング速度を保持する反射防止膜を得るためには、本発明の組成よりなる反射防止膜形成組成物の使用が大変有効である。特に式(1)の化合物の中でフェニル基や脂環構造等の官能基を分子内に含まないトリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレートは高いドライエッチング速度を得る点でとりわけ有効である。

産業上の利用分野

本発明により、高いドライエッチング速度を有する反射防止膜を形成することができる組成物が提供される。得られた反射防止膜は、反射防止効果が高いだけでなく、下地基板のドライエッチングプロセス時における迅速な除去が可能である。

本発明により、レジスト層と比較して大きなドライエッチング速度を有し、高い反射光防止効果を持ち、更にレジスト層とのインターミキシングが起こらず、加熱乾燥時にレジスト中への拡散物がなく、高解像力及びレジスト膜厚依存性に優れた反射防止膜材料用組成物を得ることができ、かつ該組成物の使用により優れたレジストパターンを基板上に形成することができる。

請求の節囲

1. シアヌル酸若しくはその誘導体又はこれらから誘導される構造単位を含む樹脂を成分とする半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いる反射防止膜形成組成物。

2. 式(1):

$$\mathbb{R}^2$$
 \mathbb{R}^1
 \mathbb{R}^1
 \mathbb{R}^1
 \mathbb{R}^1

(式中、各R¹、R²、及びR³はそれぞれ独立で、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは非置換の炭素数1~10のアルキル基、ベンゼン誘導体基、ビニル誘導体基、又はエポキシ誘導体基である。)で表されるシアヌル酸又はその誘導体を成分とする請求項1に記載の反射防止膜形成組成物。

- 3. 式(1)の化合物から誘導される構造単位を主鎖に含む樹脂、該構造単位を側鎖に含む樹脂、又は該構造単位を主鎖及び側鎖の双方に含む樹脂を成分とする請求項1に記載の反射防止膜形成組成物。
- 4. 式(1)の化合物がトリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレートである請求項2又は請求項3に記載の反射防止膜形成組成物。
- 5. 少なくとも2個の架橋形成官能基を有する架橋剤を更に含む請求項1乃 至請求項4のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物。
- 6. 請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物を 基板上に塗布し、そして焼成することからなる半導体装置製造のリソグラフィー プロセスに用いる反射防止膜の形成方法。
- 7. 請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物を 基板上に塗布し、焼成して反射防止膜を形成し、次いで該反射防止膜上にフォト レジストを被覆し、続いて該基板を露光し、現像し、エッチングを為すことによ

り基板上に画像を転写して集積回路素子を形成することからなる、半導体装置の 製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/03576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER						
Int.Cl ⁷ G03F7/11, H01L21/027, C09D201/02, C09D5/00, C09			179/04,			
	H01L21/302					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
	S SEARCHED					
Minimum d Int.	ocumentation searched (classification system followed C1 G03F7/11, H01L21/027, C09I		70/04			
int.	H01L21/302	201/02, C09D3/00, C09D1	.79/04,			
	110111217 301					
			'- A - 6-13			
Documentai	ion searched other than minimum documentation to the	e extent that such documents are included	in the neids searched			
Electronic d	ata base consulted during the international search (nam	e of data base and where practicable sea	rch terms used)			
Licetonicu	ala base consulted during the international scalen (hain	e of data base and, where practically, sear	ion torms assay			
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
Х	JP 10-204110 A (JSR Corp.),		1,3,5			
Y	04 August, 1998 (04.08.98),	1	2,7			
	Claim 1; Par. Nos. [0001], [0	0002], [0009], [0016]				
	(Family: none)					
Y	JP 11-218920 A (Tokyo Ohka K	logyo Co., Ltd.),	2,7			
	10 August, 1999 (10.08.99),	, , , ,				
	Claim 1; Par. No. [0032]					
	(Family: none)					
A	EP 922971 Al (Nippon Arc Co.	, Ltd.),	1-7			
	16 June, 1999 (16.06.99),					
	Claim	00/54604				
	& JP 10-332902 A & WO	98/54604 A				
			•			
		}				
X Furth	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
	categories of cited documents: ent defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the inte priority date and not in conflict with the				
conside	red to be of particular relevance	understand the principle or theory und	erlying the invention			
"E" earlier date	document but published on or after the international filing	"X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be considered.				
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is		step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the				
cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		considered to involve an inventive ste	when the document is			
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		combined with one or more other such combination being obvious to a persor				
"P" docum	ent published prior to the international filing date but later e priority date claimed	"&" document member of the same patent				
		Date of mailing of the international seam	ch report			
20 J	une, 2002 (20.06.02)	09 July, 2002 (09.0	7.02)			
Name and mailing address of the ISA/		Authorized officer				
Japa	nese Patent Office					
Facsimile No.		Telephone No.				

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/03576

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
A	JP 8-198932 A (Toray Industries, Inc.), 06 August, 1996 (06.08.96), Par. No. [0011] (Family: none)	1-7			
	JP 61-114203 A (Toray Industries, Inc.), 31 May, 1986 (31.05.86), Page 4, lower right column, lines 1 to 18 (Family: none)	1-7			
А	JP 11-133207 A (Toray Industries, Inc.), 21 May, 1999 (21.05.99), Par. No. [0016] (Family: none)	1-7			
A	JP 2000-47003 A (Seiko Epson Corp.), 18 February, 1999 (18.02.99), Par. No. [0021] (Family: none)	1-7			
A	EP 953584 A1 (JSR Corp.), 03 November, 1999 (03.11.99), Par. No. [0151] & JP 2000-17028 A & US 6271326 A	1-7			
A	WO 00/27931 A1 (JSR Corp.), 18 May, 2000 (18.05.00), Page 6, lines 3 to 4 & JP 2000-143924 A & EP 1137720 A	1-7			
. ·	JP 2000-177381 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 27 June, 2000 (27.06.00), Par. No. [0011] (Family: none)	1-7			

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の	属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl	' G03F 7/11 H01L 2	1/027 C09D 201/02		
İ	C09D 5/00 C09D 1	79/04 H01L 21/302		
B. 調査を	 行った分野			
	最小限資料(国際特許分類(IPC))			
	7 G03F 7/11 H01L 2:	1/027 C09D 201/02		
	C09D 5/00 C09D 1	79/04 H01L 21/302		
最小限資料以	外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
京欧州大学		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
国際調査で使用	用した電子データベース(データベースの名	称、調査に使用した用語)		
		•		
	ると認められる文献			
引用文献の		関連する		
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連す	るときは、その関連する箇所の表示 請求の範囲の番号		
X	JP 10-204110 A (ジェイエス	アール株式会社) 1998.08.04, 1,3,5		
Ÿ	【請求項1】【0001】【0002】【			
1		0009] [0016] 2, 7		
	(ファミリーなし)			
Y	JP 11-218920 A (東京応化工	【業株式会社)1999.08.10 2,7		
	【請求項1】【0032】			
	(ファミリーなし)	·		
Α	EP 922971 A1 (NIPPON ARC	C CO., LTD) 1999. 06. 16 1 - 7		
11	claim	. Co., LID) 1999. 00. 10		
	Claim	•		
X C欄の続き	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献の	カカテ <i>ー</i> リー-			
	ロステコッー 車のある文献ではなく、一般的技術水準を示 [・]	の日の後に公表された文献		
もの	主ののる文献ではなく、一般的技術が単を小	す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論		
	顔日前の出願または特許であるが、国際出願	日の理解のために引用するもの		
	公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明		
	主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発	行 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの		
	くは他の特別な理由を確立するために引用す			
	理由を付す)	上の文献との、当業者にとって自明である組合せに		
	よる開示、使用、展示等に言及する文献	よって進歩性がないと考えられるもの		
「P」国際出席	頭日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出席	顔 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日				
国院調査を元」	プレた日 20.06.02	国際調査報告の発送日		
		09.07.02		
国際調査機関の				
	国特許庁(ISA/JP)	特許庁審査官(権限のある職員) 秋月 美紀子 (全計) 2M 7906		
	郵便番号100-8915	TO XILI		
	部千代田区館が関三丁目 4番 3 号	電話番号 03-3581-1101 内線 6221		

C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& J P 10-332902 A & WO 98/54604 A	
A	JP 8-198932 A (東レ株式会社) 1996.08.06, 【0011】 (ファミリーなし)	1 – 7
A	JP 61-114203 A(東レ株式会社)1986.05.31, 第4頁右下欄第1行目〜第18行目 (ファミリーなし)	1-7
Α .	JP 11-133207 A(東レ株式会社)1999.05.21 【0016】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-47003 A (セイコーエプソン株式会社) 2000.02.18 【0021】 (ファミリーなし)	1 – 7
А	EP 953584 A1 (JSR Corporation) 1999.11.03 [0151] &JP 2000-17028 A &US 6271326 A	1 – 7
A	WO 00/27931 A1 (JSR Corporation) 2000.05.18 P.6 line3-4 &JP 2000-143924 A &EP 1137720 A	1 – 7
A	JP 2000-177381 A (日本板硝子株式会社) 2000.06.27 【0011】 (ファミリーなし)	1-7